

jp50051938/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1975-77698W [47] WPINDEX
TITLE: Amino acid corrosion inhibitors for steel prods - aq.
soln. contg. arginine, valine, glutamic acid,
glutamine,
leucine, isoleucine, methionone and threonine used.
DERWENT CLASS: E16 M14
PATENT ASSIGNEE(S): (YAWA) NIPPON STEEL CORP
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

| PATENT NO | KIND | DATE | WEEK | LA | PG | MAIN | IPC |
|-------------|------|----------|-----------|----|----|------|-----|
| JP 50051938 | A | 19750509 | (197547)* | | | | <-- |

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1973-101709 19730911
INT. PATENT CLASSIF.: C23F000-00
BASIC ABSTRACT:

JP 50051938 A UPAB: 19930831
An aq. soln. contg. 3×10^{-4} -3% amino acid(s) such as arginine, valine,
glutamic acid, glutamine, leucine, isoleucine, methionine, and threonine
is applied to the surface of steel prods. to prevent the corrosion of
steel prods and also improve the subsequent coating. In an example, a
cold-rolled steel sheet was dipped in 3% aq. arginine soln. for 5 sec
and
kept indoor for 2 months. The corrosion loss was 1.9 mg/cm², compared
to
13.5 for the untreated sheet.

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB
MANUAL CODES: CPI: E10-A17; E10-B02D; M14-F01



特 許 願



① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和48年9月11日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

- 発明の名称 有機防錆処理鉄鋼製品の製造法
- 発明者 住 所 氏 名 田 中 登 (ほか1名)
神奈川県横浜市港北区新横浜2-8
- 特許出願人 住 所 氏 名 代表者 平 井 富 三 郎
東京都千代田区大手町2丁目8番3号
(666) 新日本製鐵株式会社
- 代理人 〒105
住 所 東京都港区芝罘平町40番地 島崎ビル4階
吉島特許事務所 TEL608-4877
氏 名 弁理士(6496) 吉 島 幸 一
- 添付書類の目録
(1) 明細書 1 通
(2) 図面 1 通
(3) 願書副本 1 通
(4) 委任状 1 通

①特開昭 50-51938

④公開日 昭50.(1975) 5. 9

②特願昭 48-101709

②出願日 昭48.(1973) 9. 11

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

6810 42

6810 42

⑤日本分類

12 A8

12 A82

⑤ Int. Cl²

C23F 11/14

明 細 書

- 発明の名称 有機防錆処理鉄鋼製品の製造法
- 特許請求の範囲
有機防錆処理剤として、アルギニン、バリン、グルタミン酸（もしくはグルタミン）、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、トレオニン等の直鎖型でかつ分子の両端が分岐もしくは折曲つているアミノ酸の1種もしくは数種の混合物を 3×10^{-4} ～3%の範囲で含む水溶液を鉄鋼製品の表面に塗布することを特徴とする有機防錆処理鉄鋼製品の製造法。
- 発明の詳細な説明
鉄鋼製品の表面処理法として、とくに鋼板、亜鉛メッキ鋼板、スズメッキ鋼板、ターンシート、或いはアルミメッキ鋼板、そのほか、棒鋼、線材、型鋼、或いは厚板の表面処理法（化成処理法）としては主としてクローム酸処理或いはボンデ処理が使用されている。しかるに近年、工場排水の規制から上記処理法は排水の無害化設備が必要な

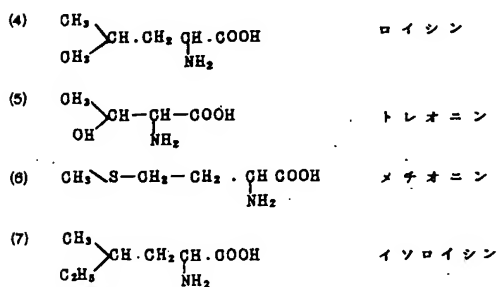
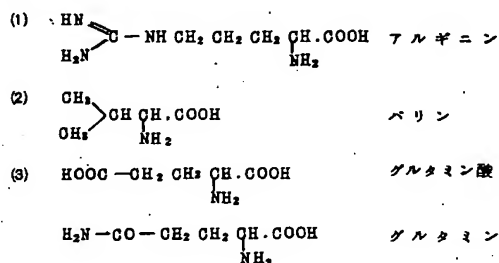
ため設備費がいちぢるくし高く、生産性の向上等をさたげる要因になつてゐることと又最近では鉄鋼製品の多くが塗装によつて防食作用をもたぜたり、より美的価値を高めた上で使用されたりするのが通常となつたため、それ自身では現用のクローム酸処理やボンデ処理ほどの防錆性をもたぬが塗装するまでの間の簡易防錆が出来かつ、塗装後の総合的な耐食性が実用上充分である様な処理法の開発が進められている。

本発明は、この様な塗装鉄鋼製品用の特に鉄に対する有機防錆処理法、（或いは前処理法）に關するもので有機防錆処理剤として、アルギニン、バリン、グルタミン酸（もしくはグルタミン）、ロイシン、イソロイシン、トレオニン、メチオニン等の直鎖型でかつ分子の両端が分岐もしくは折曲つているアミノ酸の1種もしくは数種類の混合物を 3×10^{-4} ～3%の範囲で含む水溶液を鉄鋼製品の表面を均一に付着する様塗布することを特徴とする有機防錆処理鉄鋼製品の製造法に係るものである。

一般に有機試薬による防錆法は表面に安定な有機皮膜を作り防錆を行なうのであるため基本的には鉄によく吸着もしくは反応する必要がある。この様な有機試薬としては一般にキレート化反応をするものが一番安定皮膜を作りうるとされている。しかし、この様な試薬は反応性が強いので、処理液が過剰に表面に残ると、引続き反応が進行し、表面に反応物が蓄積する。この際、鉄キレート化合物が一般に赤褐色もしくはこれに近い色を示すために、処理液による表面汚れが目立つ。又更に問題になるのは、この皮膜が安定であると、処理鋼板をさらにメッキやハーロー等を行なう場合、むらや密着性にトラブルを発生する場合もある。

そこで、本発明者は鉄の防錆処理剤として、防錆効果が良く、かつ反応が中程度の有機試薬で、メッキや塗装に際して、悪影響が現われず、しかも無毒もしくは毒性の弱い試薬を検討した。その結果、基本的には、防錆はアミンで代表される $=NH$ 、 $-NH_2$ 、もしくは $-NH_2$ 基と、表面への吸着膜を作るための $-COOH$ 基を持つ化合物による表

面処理法の開発を行つた。既によく知られているごとく、 $=NH$ 、 $-NH_2$ 、もしくは NH 基と $-COOH$ 基を持つのはアミノ酸であるが、鉄の表面に緻密な有機物皮膜層を作らせるには、鉄と $-COOH$ の結合を強くさせることもさることながら、分子間相互の固定化が必要と考えた。このためアミノ酸の内でも特に直鎖型でかつ分子の両端が分岐もしくは折曲つてゐるか、あるいはより大きな原子、例えば S を持つ (1)~(7) に示すときアミノ酸による分子間相互のひつまかりと皮膜の緻密化をはかつたところ、浸漬法もしくはスプレー法による表面処理法が可能となつた。



即ち (1) アルギニン、(2) バリン、(3) グルタミン及びグルタミン酸 (4) ロイシン、(5) レオニン、(6) メチオニン、(7) イソロイシンの 7 種類のアミノ酸を 0.0005~3% 含む水溶液とした後、この液へ浸漬もしくはこの液をスプレーによつて鉄の表面へ付着させ、皮膜を作り簡易防錆として利用する方法を確立した。

一般にアミノ酸の内の幾つかは、電気化学的な手法、即ち 0.002N の H_2B_4 溶液でポーラリゼーション (分極曲線) によつて鉄への防錆効果を調べると、第 1 図に示すとき、添加効果 (防錆効果)

を示す。即ち、第 1 図の場合のごとく、或る一定量のアミノ酸、ここでは 0.05% 添加することにより同一過電圧 (鉄の平衡電位を標準に陽極方向、もしくは陰極方向に酸化もしくは還元を起こす様に加えられた電圧のこと) 下での電流値が無添加の場合よりも減少し、防錆効果を示すアミノ酸が幾つかある。しかるに、鉄鋼製品の前処理として使用するには皮膜を形成する必要がある。特に塗装後の塗膜の密着性が良くなければならない。この両方の条件を満足するのが、本発明のアミノ酸である。

すでに、本処理法には浸漬法もしくはスプレー法を採用すると述べたが、附着量のコントロールが難しいため、処理液のむらがあつても外観上問題がない範囲を決める必要がある。第 2 図は処理液の濃度と外観の関係を示すもので、本発明に使用するアミノ酸はラフカスプレー法、浸漬法いずれの場合も 2% を越すと薬品が表面に過剰になり外観よれを発生し、しかも赤錆発生の特長点ともなる。このため、その処理濃度は 2% 以下でな

くはならない。一方処理溶液の濃度を0.0003%以下にすると、上記ラフカースプレー法や、浸漬法ではもはや充分潤足のいく防錆処理が出来なくなる。第3図は処理液の濃度に対する防錆性を示すもので、0.23mmの厚味のメッキ原板用冷延鋼板に対する、室内放置での錆の発生による腐食増量(mg/dm^2)を示したものである。

更にメッキ鋼板のメッキ層に存在するピンホールからの赤錆の発生を抑えるために本法を適用すると、無処理剤に比較して、いちぢるしい効果が得られる。

第2表

| | メッキ量 | (処理材の赤錆発生までの時間) (防錆効果係数) (無処理での赤錆発生までの時間) | | | |
|--------------|--------------------|--|-----------|-------------|------------|
| | | アルギニン(0.5%) | バリニ(0.5%) | メチオニン(0.5%) | ロイシン(0.5%) |
| ブリヤ(電鍍) | #25 | > 5 | > 7 | > 5 | > 5 |
| " | #50 | > 4 | > 5 | > 4 | > 3 |
| アルシート | 40g/m ² | > 3 | > 3 | > 3 | > 3 |
| ターシート | 40g/m ² | > 2 | > 2 | > 2 | > 2 |
| 亜鉛鉄板 (電鍍) | 10g/m ² | > 2 | > 3 | > 2 | > 3 |

第3表

| | 塗料ぬれ性 | フイリフオー-A(4000g) | 耐海水試験 | エリクセン試験 |
|--------|-------|-----------------|-------|---------|
| アルギニン | ◎ | 発生なし | 剥離なし | ◎ |
| バリニ | ◎ | 発生なし | 剥離なし | ◎ |
| クロロミン酸 | ◎ | 発生なし | 0.5% | ◎ |
| ロイシン | ◎ | 発生なし | 剥離なし | ◎ |
| イソロイシン | ◎ | 発生なし | 剥離なし | ◎ |
| メチオニン | ◎ | 発生なし | 0.5% | ◎ |
| トレオニン | ◎ | 発生なし | 剥離なし | ◎ |
| 無処理 | ◎ | 3cm巾で発生 | 15%剥離 | ○ |

使用塗料：市販製缶用（内面塗装用）

エポキシ尿素樹脂を使用

塗膜厚味5μ、焼付温度205℃×15分

エリクセン試験、押し出10mm、1mm×1mmのゴパン目、テーピング

剥離テスト、0.1%以下◎、0.1~0.5%○、

0.6~5%△、5%以上×

さらに冷延鋼板はメッキやホーロー、その他の加工が行なわれるため、防錆効果があるだけでなくこれらの作業に対して、防錆処理が悪影響を

特開 昭50— 51938 (3)

第2表はこの効果を示す例で、湿度和（湿度100%、温度37℃）にて腐蝕促進試験を行なった場合の赤錆発生までの時間が無処理剤の2倍もしくはそれ以上になることがわかる。

以上述べた性能は、塗膜のない場合の防錆効果であるが、一般に鉄鋼製品は塗装されて腐食環境に送られるのが普通なので、塗装後の性能も良好であることが要求される。しかるに、本発明の方法によつて、処理したメッキ原板用冷延鋼板に（浸漬法、処理液濃度0.3%3秒浸漬）製缶用一般内面塗料を塗布した場合の塗装性能は第3表に示すごとく、塗装性（塗料のぬれ性）、耐食性、塗膜密着性いずれについても良好で、特に処理液の濃度との関係は第4図、第5図のごとくなる。

のこさないことが必要である。本発明の処理方法による鋼板は次の第4表に示すごとくホーロー塗装に対して無錆の防錆剤のごとき悪影響をあたえることはなく、非常に優秀な方法である。

第4表

| | 処理法 | ホーロー塗装後のエリクセン試験5cmチェック | | ホーロー塗装後のボール落下試験(15cm) | |
|------------|----------------|------------------------|--------|-----------------------|--------|
| | | スプレー浸漬 | スプレー浸漬 | スプレー浸漬 | スプレー浸漬 |
| 本発明の防錆鋼板に上 | 1. 0.1%アルギニン浸漬 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 2. 0.1%バリニ浸漬 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 3. 0.1%メチオニン浸漬 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| ボンデ処理鋼板 | | △ | △ | △ | |
| クロム酸処理鋼板 | | ○ | △ | × | |
| 無処理鋼板 | | ◎ | △ | ◎ | |

* 190g鋼球

・ 外観チェック（ツマビ、ムラ、ヒケの有無により評価）

・ ホーロー塗装について本発明処理による鋼板以外の鋼板は硫酸5%で15秒酸洗後ニッケルメツ

キ（化学メッキ）した後に行なつた。

・ボンデ処理鋼板、ボンデライト1077処理。
（リン酸鉄系処理）

・クロム酸処理鋼板、5% CrO_3 溶液（溶液温度
50℃）10秒浸漬処理。

又メッキに対しても同様第5表に示すごとく悪
影響を示さない。

第5表(1)仕上外観

| 処理鋼板の メッキ の種類 | 本発明の方法による鋼板 | | | | | クロム 酸処理 鋼板 | ボンデ 処理 鋼板 | 無処理 鋼板 |
|---------------------|-------------|-----|------|-------|-------|------------------|-----------------|-----------|
| | アルギニン | バリン | ロイシン | グルタミン | メチオニン | 鋼板 | 鋼板 | 鋼板 |
| ニッケルメッキ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | × | ◎ |
| クロムメッキ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | × | ◎ |
| TFS鋼板 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | × | ◎ |
| アルシート | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | ◎ |
| 電気メッキブリキ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | ◎ |
| 電気亜鉛鉄板 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | ◎ |
| タンシート | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | ◎ |

(実施例1)

アミノ酸の内、アルギニン、バリン、グルタミン酸、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、トレオニンを、3%、1%、0.3%、0.03%、0.003%含む水溶液に無塗油冷延鋼板を5秒間浸漬後、エアガンで液切をし、その耐食性及び塗装性を調べたところ、次の様な結果を得た。（比較のために他のアミノ酸セリンの例も示す）。

まず第6表には、室内放置での耐食性を示すもので、本発明の処理をした冷延鋼板は2ヶ月放置に対し、無処理だと13.5 mg/dm^2 の腐食増量するのに対し、1/3以下の4 mg/dm^2 以内である。又本処理冷延鋼板に現用のエポキシ系塗料の缶内塗料（内面用）を0.4 μ 塗布して、トマトジュース及び炭酸飲料（コーラ）に浸漬テストをしたところ無処理して、その耐食性を評価したところ次の第7表、第8表に示すごとき結果を得た。さらに前記エポキシ系塗料を5 μ ディップ法で塗装し、その塗装性を調べると第3表に示すごとく塗料ぬれ性エリクセン試験（塗膜密着性試験）では異常は認められず、

特開 昭50- 51938 (4)

第5表(2)ピンホールテスト

| | 本発明の方法による鋼板 | | | | | クロム 酸処理 鋼板 | ボンデ 処理 鋼板 | 無処理 鋼板 |
|----------|-------------|-----|------|-------|-------|------------------|-----------------|-----------|
| | アルギニン | バリン | ロイシン | グルタミン | メチオニン | 鋼板 | 鋼板 | 鋼板 |
| ニッケルメッキ | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 | 標準とする |
| クロムメッキ | 同等 | 同等 | 同等 | 同等 | 同等 | 不良 | 不良 | 標準とする |
| TFS鋼板 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 | 標準とする |
| アルシート | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 | 標準とする |
| 電気メッキブリキ | 同等 | 同等 | 同等 | 同等 | 同等 | 不良 | 不良 | 標準とする |
| 電気亜鉛鉄板 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 | 標準とする |
| タンシート | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 | 標準とする |

以上説明したごとく、本発明の方法にもとづく処理鉄鋼製品、その防錆性と塗装性さらにメッキ性やホーロー性に対して良好で無公害簡易防錆処理としてすぐれている。

さらに本法による処理効果を実施例にて示す。

沸騰水による塗膜剥離（120分テスト）も起らない。又1 μ の巾のクロスハッチ状の切傷をつけてフィリフォーム状銅値、（塗膜と鉄地の境界を通して切傷の切口から糸状に発生した銅の切傷にそつての巾（ μ ）で示す値）に対しても第9表に示すごとく処理効果が充分有る。

第6表 浸漬処理による耐食性

| | 室内放置1ヶ月、腐蝕増量 (mg/dm ²) | | | | | 室内放置2ヶ月、腐蝕増量 (mg/dm ²) | | | | |
|--------|------------------------------------|-------|---------|----------|-----------|------------------------------------|-------|---------|----------|-----------|
| | 処理濃度 (%) | | | | | 処理濃度 (%) | | | | |
| | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) |
| アルギニン | 1.2 | 0.5 | 0 | 0 | 0.2 | 1.9 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 1.3 |
| バリン | 1.2 | 0.3 | 0 | 0 | 0.3 | 1.8 | 0.5 | 0.1 | 0.3 | 1.4 |
| グルタミン酸 | 2.0 | 0 | 0 | 0.2 | 0.5 | 3.0 | 0.3 | 0.2 | 0.6 | 2.1 |
| ロイシン | 2.0 | 0.2 | 0 | 0.1 | 0.3 | 3.0 | 0.4 | 0.2 | 0.8 | 2.7 |
| イソロイシン | 2.3 | 0.2 | 0.1 | 0 | 0.5 | 3.0 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 2.9 |
| メチオニン | 1.5 | 0.2 | 0 | 0 | 0.5 | 3.0 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 2.9 |
| トレオニン | 2.5 | 0.7 | 0 | 0 | 1.0 | 4.0 | 0.9 | 0.5 | 0.8 | 3.0 |
| 無処理 | 6.2 | | | | | 13.5 | | | | |
| セリン | 7.3 | 6.8 | 6.5 | 6.2 | 6.2 | 20.0 | 18.0 | 16.0 | 13.8 | 13.8 |

第7表 塗装後の耐食性の向上

| | トマトジュース (1週間放置) | | | | | コーラ (2週間放置) | | | | |
|--------|-----------------|-------|---------|----------|-----------|-------------|-------|---------|----------|-----------|
| | 処理液濃度 | | | | | 処理液濃度 | | | | |
| | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) |
| アルギニン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| バリン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| グルタミン酸 | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| ロイシン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| イソロイシン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| メチオニン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| トレオニン | △ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 無処理 | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × |
| セリン | × | △ | △ | × | × | × | △ | △ | × | × |

第8表 塗料ぬれ性及びエリクセン (10mm押し出し) テスト

| | 塗料のぬれ性 | | | | | エリクセンテスト (%) | | | | |
|--------|--------|-------|---------|----------|-----------|--------------|-------|---------|----------|-----------|
| | 処理液濃度 | | | | | 処理液濃度 | | | | |
| | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) |
| アルギニン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.2 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| バリン | ○ | ○~◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.0 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| グルタミン酸 | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.0 | 0.5 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| ロイシン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.0 | 0.5 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| イソロイシン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.2 | 0.6 | <0.1 | <0.1 | <0.2 |
| メチオニン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.0 | 0.5 | <0.1 | <0.1 | 0.2 |
| トレオニン | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.0 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | 0.2 |
| 無処理 | ○~◎ | | | | | | | | | |
| セリン | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | 1.5 | 1.1 | 1.1 | 0.5 | 0.5 |

第9表 アイリフォームコロージョン値(%)

| | 処理液濃度 | | | | |
|--------|-------|-------|---------|----------|-----------|
| | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) |
| アルギニン | 0.5 | 0.2 | 0 | 0 | 0.2 |
| バリン | 0.5 | 0.2 | 0 | 0 | 0.2 |
| グルタミン酸 | 0.6 | 0.3 | 0 | 0 | 0.4 |
| ロイシン | 0.5 | 0.3 | 0 | 0 | 0.4 |
| イソロイシン | 0.5 | 0.3 | 0 | 0.1 | 0.4 |
| メチオニン | 0.6 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.4 |
| トレオニン | 0.6 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.4 |
| 無処理 | 2.3 | | | | |
| セリン | 3.0 | 2.6 | 2.4 | 2.4 | 2.3 |

Q.C.T(水温104°Fの水をはった箱の上部にその水面から20mmの位置にその塗膜に1.4の巾の切傷を入れた塗装鋼板を、この切傷を内側にして水面に面して)脱酸し、室温を22°Cの部屋で、箱内を45分間乾燥状態に、15分湿潤状態にして腐食促進試験を1ヶ月間行ないその時切傷にそつて進むアイリフォーム状の鋼の巾にて耐食性を判定する試験。

(実施例2)

特開 昭50- 51938 (6)

アミノ酸の内、アルギニン、バリン、グルタミン酸、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、トレオニンを3%, 1%, 0.3%, 0.03%, 0.003%含む水溶液をスプレーガンにて0.14/m²の割合で5秒間で無塗油冷延鋼板に吹きつけ、ロール絞にて液切、エアガン乾燥した後、その耐食性を調べたところ第10表に示すとき良好な防錆効果が得られた。又塗装後の耐食性も良好で、エボン尿素の缶内塗料を5μ散布した後、トマトジュース及びコーラ中に2週間放置しても、鉄の溶出は認められなかった。又塗料のぬれ性及びエリクセン(10mm押し出し加工による塗膜密着力の低下、即ち、塗膜剥離比率)については第8表に示した値とほぼ同一な値を示した。

即ち、塗料ぬれ性については処理液濃度が1%以下になると良好であり、又エリクセンテストについても同じく処理液濃度が1%以下になれば、エリクセンによる塗膜剥離がほとんど認められなくなった。

第10表 スプレ処理による耐蝕性

| | 室内放置1ヶ月腐蝕増量(mg/dm ²) | | | | | 室内放置2ヶ月腐蝕増量(mg/dm ²) | | | | |
|--------|----------------------------------|-------|---------|----------|-----------|----------------------------------|-------|---------|----------|-----------|
| | 処理濃度 (%) | | | | | 処理濃度 (%) | | | | |
| | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) |
| アルギニン | 1.1 | 0.5 | 0 | 0 | 0.2 | 1.9 | 0.6 | 0.1 | 0.2 | 1.3 |
| バリン | 1.2 | 0.3 | 0 | 0 | 0.3 | 1.8 | 0.5 | 0.1 | 0.3 | 1.5 |
| グルタミン酸 | 1.6 | 0 | 0 | 0.2 | 0.5 | 3.0 | 0.3 | 0.2 | 0.5 | 2.0 |
| ロイシン | 1.7 | 0.2 | 0 | 0.1 | 0.4 | 2.8 | 0.4 | 0.2 | 0.7 | 2.7 |
| イソロイシン | 2.0 | 0.2 | 0 | 0 | 0.3 | 2.8 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 2.9 |
| メチオニン | 1.4 | 0.2 | 0 | 0 | 0.5 | 2.8 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 2.8 |
| トレオニン | 2.3 | 0.6 | 0 | 0 | 0.9 | 3.8 | 0.8 | 0.4 | 0.8 | 3.0 |
| 無処理 | 6.2 | | | | | | | | | |
| セリン | 7.2 | 6.8 | 6.6 | 6.2 | 6.2 | 20.0 | 18.5 | 16.0 | 14.5 | 14.5 |

さらに、フィリフオームコロージョンについて
もQ.C.試験の結果は第11表に示すごとく本処
理法による場合は良好で1/5以下になることがわ
かる。

第11表 フィリフオームコロージョン値(%)

| | 処 理 液 濃 度 | | | | |
|--------|-----------|-------|---------|----------|-----------|
| | 3 (%) | 1 (%) | 0.3 (%) | 0.03 (%) | 0.003 (%) |
| アルギニン | 0.3 | 0.2 | 0 | 0 | 0.2 |
| バリン | 0.3 | 0.1 | 0 | 0 | 0.2 |
| グルタミン酸 | 0.4 | 0.2 | 0 | 0 | 0.3 |
| ロイシン | 0.5 | 0.2 | 0 | 0 | 0.3 |
| イソロイシン | 0.5 | 0.2 | 0 | 0.1 | 0.3 |
| メチオニン | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.3 |
| トレオニン | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.3 |
| 無 処 理 | | | 2.3 | | |
| セリン | 3.0 | 2.6 | 2.4 | 2.4 | 2.3 |

Q.C.T(水温104°Fの水をはつた箱の上部に、そ
の水面から20cmの位置にその濃膜1μの巾の切傷
を入れた試験鋼板をこの切傷を内側に、水面
に面して設置し、室温を22°Cの室内で、箱内を45
分間乾燥状態に、15分湿润状態にして、腐食促
進試験を1ヶ月間行ない、その時切傷にそつて進
むフィリフオーム状の錆の巾にて耐食性を判定す
る試験。)

(3) TFS-OT鋼板;

めつき液組成(クロム酸65(g/l), 硫酸0.6(g/l))

電着条件(温度60°C, 電流密度35(A/dm²)),

メッキ厚み全品4.10(mg/dm²).

(4) アルシート(アルミメッキ鋼板);

Al溶融メッキ, フラックス(塩化カリウム45

(%), 食塩30%, 水晶石15%, 弗化アルミ10%)

溶融温度700°C, メッキ厚み2μ.

(5) 電気メッキブリキ;

めつき液組成(硫酸銅60(g/l), 遊離硫酸80

(g/l), ケレソールスルホン酸100(g/l),

ゼラチン2(g/l), β-ナフトール1(g/l), 水1

(g/l)) 電着条件(電流密度1.5 A/dm² 室温)

メッキ厚み0.5μ.

(6) 電気亜鉛鉄板;

めつき液組成(硫酸亜鉛300(g/l), 塩化亜鉛

20(g/l), 硫酸アルミ20(g/l)), 電着条件(温

度50°C, 電流密度10(A/dm²)) メッキ厚み0.5μ.

(7) ターンシート;

Sn(20%)-Pb(80%)の溶融メッキ, フラックス

(2%Zn-10%NaCl系) 溶融温度340°C, メッキ厚み2μ.

(実施例3)

特開 昭50-51938(7)

実施例1に示したアミノ酸処理鋼板及び比較材と
してボンデ処理鋼板(ボンデライト1077処理,
リン酸鉄系)とクロム酸処理鋼板(5% CrO₃溶液,
液温50°C, 10秒間浸漬)を硫酸(IN)で5秒
間酸洗し、水洗後次の7種類の代表的なメッキを
行ない、その性能からメッキ性の判定を行なった
その結果、第12表、第13表に示すごとく本発
明の処理法が有効であることがわかる。

(1) ニッケルメッキ;

めつき液組成(硫酸ニッケル, 270(g/l), 塩
化ニッケル30(g/l), 硫酸40(g/l), 硫酸コバ
ルト12(g/l), 苛性25(g/l), ホルマリン20
(g/l)) 電着条件(pH=4.0, 温度58°C, 電流密
度6(A/dm²)), メッキ厚み0.5μ.

(2) クロムメッキ;

めつき液組成(クロム酸300(g/l), 硫酸0.8
(g/l), 珪弗酸5(g/l)) 電着条件(温度47°C,
電流密度20(A/dm²)), メッキ厚み0.5μ.

特開 昭50- 5:938 (8)

第12表 仕上外観による性能評価

| | (1) ニッケル | | | | | (2) クロムメッキ | | | | | (3) TFS-OT鋼板 | | | | | (4) アルシート | | | | | (5) 電気メッキブリキ | | | | | (6) 電気亜鉛鉄板 | | | | | (7) ターンシート | | | | | | |
|--------------------------------|----------|---|-----|------|-------|------------|---|-----|------|-------|--------------|---|-----|------|-------|-----------|---|-----|------|-------|--------------|---|-----|------|-------|------------|---|-----|------|-------|------------|---|-----|------|-------|--|--|
| | 処理液濃度(%) | | | | | 処理液濃度(%) | | | | | 処理液濃度(%) | | | | | 処理液濃度(%) | | | | | 処理液濃度(%) | | | | | 処理液濃度(%) | | | | | 処理液濃度(%) | | | | | | |
| | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | | |
| (a) アルギニン | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| (b) バリン | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| (c) グルタミン酸 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| (d) ロイシン | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| (e) イソロイシン | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| (f) メチオニン | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| (g) トレオニン | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| (h) 無処理 | | ○ | | | | | ○ | | | | | ○ | | | | | ○ | | | | | ○ | | | | | ○ | | | | | ○ | | | | | |
| (i) ボンデ処理 | | × | | | | | × | | | | | × | | | | | × | | | | | × | | | | | × | | | | | × | | | | | |
| (j) クロム酸処理 | | △ | | | | | ○ | | | | | △ | | | | | × | | | | | × | | | | | × | | | | | × | | | | | |
| ◎外観良好かつ、ぬつきむら※20%以内(厚手のばらつき除く) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

○ 外観良好でかつ、めつきむら*20%以内(*厚みのばらつき範囲)

△ 外観にやや欠あり(ぼんのわずかの汚れしみ等)、めつきむらは*20%以内(*厚みのばらつき範囲)

× 外観悪く、めつき不良、(めつきされぬ部分が一部ある、もしくは剥離を発生)

第13表 ビンホール数による性能評価

| | (1) ニッケル | | | | (2) クロムメッキ | | | | (3) TFS-OT鋼板 | | | | (4) アルシート | | | | (5) 電気メッキブリキ | | | | (6) 電気亜鉛鉄板 | | | | (7) ターンシート | | | | | |
|------------|-----------|-----|-----|------|------------|-----|-----|-----|--------------|-------|----|----|-----------|------|-------|-----|--------------|-----|------|-------|------------|----|-----|------|------------|-----|-----|-----|------|-------|
| | 処理液濃度(%) | | | | 処理液濃度(%) | | | | 処理液濃度(%) | | | | 処理液濃度(%) | | | | 処理液濃度(%) | | | | 処理液濃度(%) | | | | 処理液濃度(%) | | | | | |
| | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 | 3 | 1 | 0.3 | 0.03 | 0.003 |
| (a) アルギニン | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | <30 | 同等 | 良好 | 良好 | 同等 | 80 | <20 | <10 | <10 | <25 | 同等 | 良好 | 良好 | 良好 | <30 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| (b) バリン | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | 同等 | 良好 | 良好 | 同等 | 30 | <20 | <10 | <10 | <25 | 同等 | 良好 | 良好 | 良好 | <30 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| (c) グルタミン酸 | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | 同等 | 良好 | 良好 | 同等 | 30 | <20 | <10 | <10 | <25 | 同等 | 良好 | 良好 | 良好 | <30 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| (d) ロイシン | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | 同等 | 良好 | 良好 | 同等 | 30 | <20 | <10 | <10 | <25 | 同等 | 良好 | 良好 | 良好 | <30 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| (e) イソロイシン | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | 同等 | 良好 | 良好 | 同等 | 30 | <20 | <10 | <10 | <25 | 同等 | 良好 | 良好 | 良好 | <30 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| (f) メチオニン | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | 同等 | 良好 | 良好 | 同等 | 30 | <20 | <10 | <10 | <20 | 同等 | 良好 | 良好 | 良好 | <30 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| (g) トレオニン | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | “ | “ | <30 | “ | 同等 | 良好 | 良好 | 同等 | 30 | <20 | <10 | <10 | <20 | 同等 | 良好 | 良好 | 良好 | <30 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| (h) 無処理 | <30 | | | | <50 | | | | 50~100 | | | | 標準 | | | | 25~15 | | | | 標準 | | | | 10以下 | | | | | |
| (i) ボンデ処理 | メッキ剥離部分有り | | | | メッキ剥離部分有り | | | | 100以上 | | | | 不良 | | | | 30~50 | | | | 不良 | | | | メッキ剥離部分有り | | | | | |
| (j) クロム酸処理 | “ | | | | 50~100 | | | | 100以上 | | | | 不良 | | | | 30~50 | | | | 不良 | | | | 30~40 | | | | | |
| 判定法 | フエロキシ試験 | | | | フエロキシ試験 | | | | フエロキシ試験 | | | | キレート法 | | | | フエロキシ試験 | | | | キレート法 | | | | フエロキシ試験 | | | | | |

(実施例4)

アルギニン、バリン、メチオニンを0.1%含む水溶液による、スプレーもしくは浸漬法にて冷延鋼板の表面処理を3秒間行つた後、ロール絞り及びエア吹付にて乾燥を行なつて得た本法の防錆処理鋼板に次のときホーロー槽を行なつたところ第4表に示すとき結果を得た。すなわち、アルギニン、バリン、メチオニンによる処理のいずれも、エリクセンテスト、外観チェック、ボール落下テストに対して悪影響がない。

ホーロー槽は次の如き操作で行つた。

| | | |
|------|--|-------------|
| • 中和 | 無水珪砂 | 10分処理 |
| • 下槽 | アルカリ ($\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{K}_2\text{O}$) 約20 | 重量% |
| | CaF_2 | 5 |
| | Al_2O_3 | 5 |
| | B_2O_3 | 15 |
| | SiO_2 | 55 |
| | CO_2O | 0.23 ~ 0.47 |
| • 上槽 | SiO_2 | 約45 |
| | TiO_2 | 18 |

押出し)後のテーピング剥離係をまとめたものである。

第5図は、フィリフォーム試験により最適濃度範囲をあらわした図である。

出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 吉 島 幸

特開 昭50- 51938 (9)

- 上槽 B_2O_3 18
- アルカリ ($\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{K}_2\text{O}$) 14
- NaF 5
- 焼付温度 下槽 $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$
- 上槽 $820^\circ\text{C} \sim 840^\circ\text{C}$

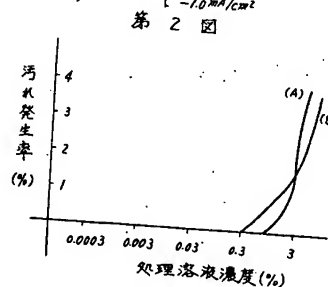
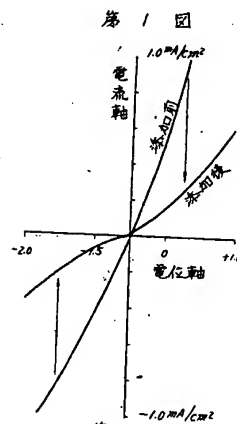
4. 図面の簡単な説明

第1図は、電気化学的な手法、即ちポーラリゼーション法によつて溶液中での腐食（例えば水中での金属の腐食、或いは容器内部腐食）に対する防錆剤の効果を示すもので、インヒビター効果を調べるのに良く使用される方法である。第1図は特に pH=3 の HBr 系電解液に防錆剤を0.1%添加した場合の鉄の腐食電流変化を求めたものである。

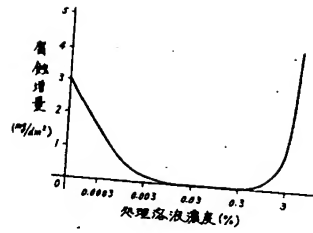
第2図は鉄に対する処理液の濃度に対して表面汚れの発生による限界を示す図である。

第3図は、鉄に対する処理液の濃度と室内放置1ヶ月間での腐食増量 (mg/cm^2) の関係を示す。

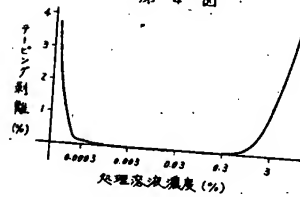
第4図は、更に塗装に対し処理液の濃度が、どのような効果を示すかを、あらわしたもので1mmマスのゴバン目切傷をつけた塗装のエリクセン試験(10mm



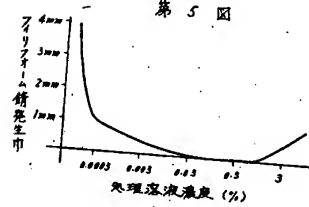
第 3 図



第 4 図



第 5 図



特開 昭50- 51938 (10)

6. 前記以外の発明者

住 所 神奈川県横浜市港北区新原町1158-75
氏 名 シン 野 芳 雄